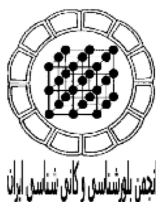
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و سوم، شماره‌ی اول، بهار ۹۴، از صفحهٔ ۹۵ تا ۱۰۶



بررسی ابررسانای ۲۲۲۳ – Bi آلائیده با نانوذرات CdO

سیدابراهیم موسوی قهفرخی*، مرتضی زرگرشوشتری، ناهید حسین زاده

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۲/۶/۱۶، نسخه نهایی: ۹۲/۱۰/۲۰)

چکیده: در این مقاله، نانوذرات CdO به روش شیمیایی و با استفاده از سولفات کادمیوم هشت آبه به وسیله‌ی آب اکسیژنه ساخته شد و پس از آن آلایش نانوذرات اکسیدکادمیوم با مقادیر ۰٫۱ و ۰٫۰۴ ،۰٫۰۳ ،۰٫۰۲ ،۰٫۰۱ ،۰٫۰ =x در ترکیب ابررسانای $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ به روش حالت جامد صورت گرفته است. خواص ساختاری، ریزساختار، ریخت‌شناسی و دمای واکنش نمونه‌ها به وسیله XRD، SEM و TGA-DTA مورد بررسی قرار گرفت. چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی به روش چهار میله‌ای اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهند که چگالی جریان بحرانی با افزایش نانوذرات اکسیدکادمیوم افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که بیشترین چگالی جریان بحرانی به نمونه‌ی با مقدار ۰٫۰۱ = x با زمان پخت ۲۷۰ ساعت وابسته است. بررسی تغییرات دمای گذار در نمونه‌های آلایش داده شده با نانوذرات اکسید کادمیوم نشان می‌دهد که هرچند با جانشینی کادمیوم به‌جای کلسیم، دمای بحرانی نسبت به نمونه‌ی خالص افزایش می‌یابد، اما تغییرات قابل ملاحظه‌ای در دمای گذار نمونه‌های آلایش داده شده، مشاهده نمی‌شود. چگالی جریان و دمای بحرانی تمام نمونه‌ها با افزایش زمان پخت افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: *$Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ نانوذرات اکسیدکادمیوم؛ ابررسانایی؛ چگالی جریان بحرانی؛ دمای بحرانی.*

مقدمه

پدیده‌ی ابررسانایی از شاخه‌های علم فیزیک است که پس از کشف آن، پژوهش برای رسیدن به شناخت کامل سازوکار ابر-رسانایی و رساندن دمای گذار ابررسانایی به دمای اتاق از مهم-ترین اهداف دانشمندانند. در سال ۱۹۸۶ بدنورز و مولر متوجه-ی ابررسانایی در ترکیب $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ شدند [۱]. اندکی بعد ترکیب $(YBCO)YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ یا Y_{123} با دمای گذار K ۹۲ = T_C کشف شد [۲]. از زمان کشف ابررسانای با دمای بالا در خانواده بیسموت‌ها در سال ۱۹۸۸، پژوهش‌های گسترده‌ای برای بهبود خواص ابررسانایی آن انجام شده است. در سال‌های بعد، ترکیبات دیگری از خانواده‌ی ایتریم کشف شدند و چون این ابررساناها، دمای گذار بالاتری نسبت به ازت مایع دارند و کار با ازت مایع راحت‌تر و کم‌هزینه‌تر از کار با هلیوم مایع است، این خانواده هم‌چنان مورد توجه پژوهندگان است [۳-۵]. ترکیب ابررسانای اکسیدی مس در بیسموت‌دارها؛ ابتدا در سیستم Bi –M –Cu - O که در آن M یک فلز قلیایی خاکی نظیر Sr یا Ba است در سال۱۹۸۷ توسط گروه میشل کشف شد [۶]. دمای گذار این ترکیب در حدود K ۲۰ گزارش شده است. پس از گذشت زمان اندکی، با توجه به این که فشار مکانیکی داخلی بلور می‌تواند در افزایش T_c مؤثر باشد، با اضافه کردن *Ca* به این سیستم توسط یک گروه ژاپنی در سال ۱۹۸۸ برای اولین بار ترکیبی از سیستم ابررسانای Bi-Sr-Ca-Cu-O را با دمای بحرانی K ۸۵ به دست آوردند [۸،۷]. نزدیک به دو دهه پس از کشف ابررسانایی بر پایه‌ی Bi، کارهای زیادی برای بهبود خواص ابررسانایی این دسته از مواد ابررساناها انجام شد. روش‌های گوناگونی برای ساخت این نوع ابررساناهای

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۶۱۷۵۵۷۰، نمابر: ۳۳۳۱۰۴۰(۰۶۱۱)، پست الکترونیکی: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

پایه‌ی Bi انجام شده که به عنوان مثال می‌توان روش حالت جامد [۹]، روش سل- ژل [۱۰] و روش پودر- داخل لوله [۱۱] را نام برد. هرچند عواملی مختلفی به‌طور گسترده برای بهبود خواص ابررسانایی وجود دارد، ولی یکی از این عوامل اثر جانشینی عناصر در این ساختار است [۱۲-۱۴]. بررسی‌ها نشان داد که یکی از عناصر مهم جانشینی در این ساختار عنصر Pb است. زیرا جایگزینی Pb در جایگاه Bi باعث افزایش شکل-گیری و پایداری بیشتر فاز ۲۲۲۳- Bi می‌شود، لذا در سال ۱۹۸۸ سان شاینو تاکانو با وارد کردن سرب در ابررسانای پایه‌ی Bi، توانستند تشکیل فاز T_c بالای سیستم Bi را تسریع بخشند [۱۵]. چون ابررساناهای دمای بالا، سرامیکی هستند به علت داشتن سرشت بین‌دانه‌ای و پیوندگاهای ضعیف بین‌دانه‌ای از چگالی جریان بحرانی کمی برخورداراست. یکی از روش‌ها برای بهبود پیوندگاهای بین‌دانه‌ای، آلائیدن این مواد به مواد دیگر است [۱۶-۱۸]. به علت نزدیک بودن شعاع یونی و ظرفیت کادمیوم به کلسیم، تصمیم گرفته شد تا تأثیر جانشینی یون کادمیوم به‌جای کلسیم در ابررسانای پایه بیسموت مورد بررسی قرار گیرد. از آن‌جا که تاکنون کارهای انجام شده روی اثر جانشینی توده‌ی اکسیدکادمیوم بر ابررسانای پایه‌ی بیسموت گزلرش شده است [۱۹-۲۱]، لذا در این مقاله پس از تهیه‌ی نانوذرات اکسیدکادمیوم، اثر این نانوذرات با مقادیر مختلف بر ابررسانای پایه‌ی بیسموت مورد بررسی قرار گرفت. با روش استاندارد چهار میله‌ای، چگالی جریان بحرانی و دمای بحرانی و نیز ریزساختار به وسیله‌ی دستگاه XRD با PW1840 ساخت شرکت فیلیپس با آند مسی و نیز تصاویر SEM برای بررسی ریزساختار ابررسانای $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$، به وسیله SEM مدل S-۴۱۶۰ ساخت شرکت هیتاچی، تصاویری از سطح نمونه‌ها تهیه شدند.

شرح آزمایش و اندازه‌گیری‌ها

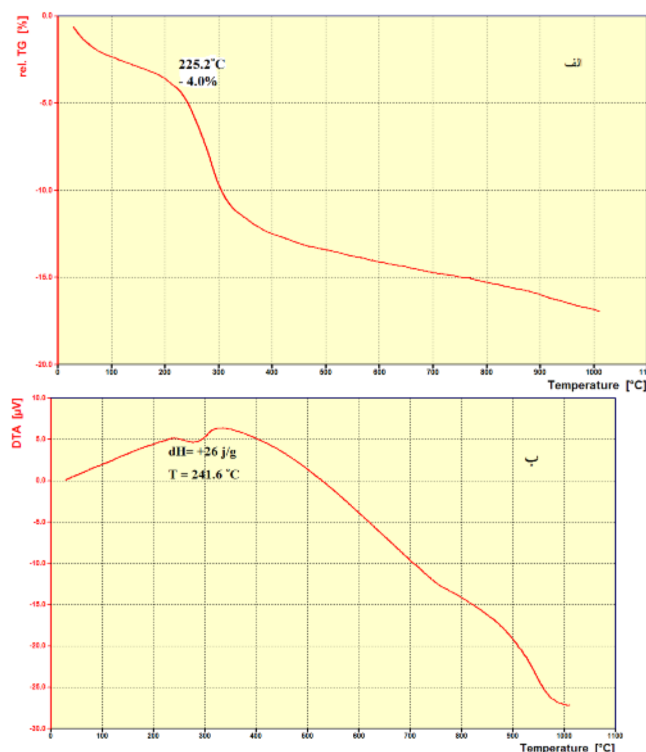
در این پژوهش مقداری سولفات کادمیوم هشت آبه ($3CdSO_4.8H_2O$) با ۴۰ میلی لیتر آب اکسیژنه (H_2O_2) درون بشر ریخته شد. برای همگنی بهتر مخلوط از یک هم‌زن مغناطیسی استفاده شد. به محلول آن‌قدر آمونیاک اضافه کردیم تا PH = ۸ شده و سپس محلول از صافی عبور داده شد و رسوب زرد روشن به‌جا مانده را با آب یون‌زدائی شده شستشو داده شد. رسوب زرد رنگ به‌دست آمده، نانوذرات CdO_2 بود که در دمای $۸۰^\circ C$ در معرض هوا خشک شد. سپس به نانوذرات CdO_2 را در دماهای متفاوت (۲۰۰، ۲۵۰ و $۳۰۰^\circ C$) با زمان‌های متفاوت (۳۰ و ۶۰ دقیقه) گرما داده شد. با گرما دادن، CdO_2 اکسیژن اضافه حذف و نانوذرات اکسید کادمیوم (CdO) تهیه شدند. لذا با توجه به این که اندازه‌ی نانوذرات در ۳۰ دقیقه و در دمای پخت $۲۵۰^\circ C$ دارای کمترین اندازه یعنی در حدود ۱۶ nm بود، بنابراین در این مقاله از این نوع نانوذرات اکسیدکادمیوم استفاده شد. برای تهیه‌ی ترکیب $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$، از مواد اولیه شامل اکسید بیسموت (Bi_2O_3)، اکسید سرب (PbO)، کربنات استرانسیم ($SrCO_3$)، کربنات کلسیم ($CaCO_3$)، اکسید مس (CuO) با درجه‌ی خلوص حدود ۹۹٫۹۹٪ و نانوذرات اکسید کادمیوم (CdO)، تهیه شده به‌روش شیمیایی با اندازه حدود ۱۶ nm، استفاده شد. پودرهای اولیه، با ترازویی با دقت $۱۰^{-۴}$gr وزن شدند. پس از توزین مواد اولیه، آن‌ها را در یک هاون چینی ریخته، با اسپاتول به‌خوبی مخلوط کرده، سپس با اضافه کردن مقدار کمی اتانول به مدت یک ساعت به آسیاب آن‌ها پرداخته شد. پس از آسیاب کردن، برای جلوگیری از تشکیل فازهای اضافی در طول فرایند و خروج گاز CO_2، عمل تکلیس در دمای $۸۲۰^\circ C$ به مدت ۱۵ ساعت انجام گرفت. در این مرحله، پودرهای تکلیس شده، دوباره به‌مدت ۱ ساعت آسیاب شدند؛ و سپس پودرهای یکنواخت حاصل از آسیاب درون قالب‌های مکعب مستطیل شکلی ریخته‌شدند و به‌مدت ۵ دقیقه در فشار ۵۴۰ مگا پاسکال پرس شدند و به‌شکل میله‌هایی به ابعاد ۲۰٫۲×۵٫۴×۲٫۷mm درآمدند. پرس کردن پودرها علاوه بر این-که بررسی‌هایی نظیر خواص الکتریکی، مغناطیسی و به‌دست آوردن تصاویر میکروسکوپی را آسان می‌کند، باعث تشکیل بهتر ترکیب مورد نظر هنگام ذوب جزیی، به‌علت نزدیک شدن مولکول‌ها و تشکیل دانه‌ها می‌شود. پس از پرس و شکل‌دهی، نمونه‌ها درون کوره برای عمل کلوخه سازی قرارگرفتند. انتخاب دمای پخت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و معمولاً دمای پخت کمتر از دمای ذوب کامل مواد اولیه انتخاب می‌شود. برای تهیه‌ی ابررسانای $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ با مقادیر x = ۰، ۰٫۰۱، ۰٫۰۲، ۰٫۰۳، ۰٫۰۴ و۰٫۱، از هر نمونه میله‌ای آماده شد و در دمای $۸۴۵^\circ C$ با زمان‌های متفاوتی (۹۰، ۱۸۰ و ۲۷۰ ساعت) برای پخت به‌طور جداگانه، درون کوره قرار گرفتند. دمای بحرانی و چگالی جریان بحرانی از روش چهار میله‌ای استفاده شد. نخست به‌وسیله منبع تغذیه، جریان

مستقیم از دو اتصال انتهایی به نمونه اعمال شده و ولتاژ از دو اتصال وسطی اندازه‌گیری شد. با تغییر جریان، منحنی‌های V-I برای هر کدام از نمونه‌ها رسم و با داشتن سطح مقطع آن‌ها، چگالی جریان بحرانی برای هر نمونه به‌دست آمد. از نمونه‌های ساخته شده، آنالیز گرمایی هم‌زمان TGA-DTA، الگوهای پراش و تصاویر SEM تهیه شدند.

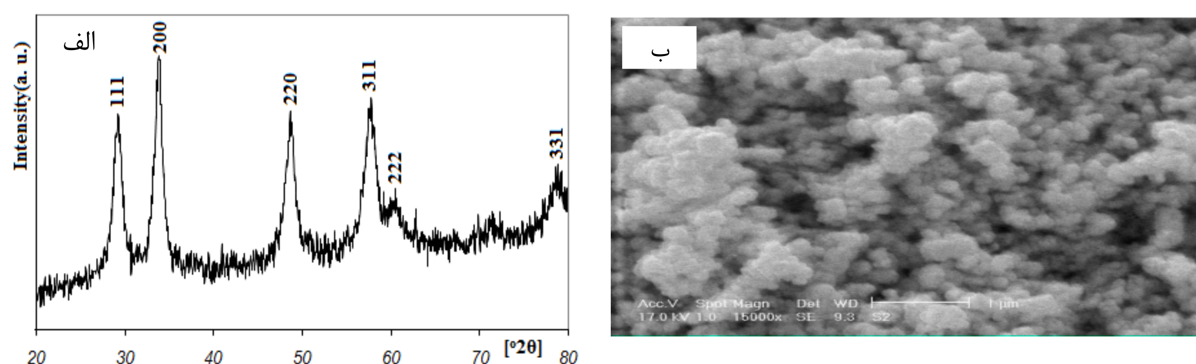
بحث و بررسی

آنالیز TGA تنها روش شناسایی نیست، بلکه روشی است که اطلاعاتی از تغییرات جرمی یک نمونه را نشان می‌دهد [۲۲]. منحنی‌های DTA، رویدادهای گرماگیری و گرمازایی را نشان می‌دهند. از این‌رو، برای پذیرش شرایط بازپخت مناسب (زمان و دما) و تعیین دمای ذوب شدگی پودرهای اولیه، منحنی‌های TG-DTA با گرما دادن مواد اولیه با آهنگ ۱۰˚C در فشار جو ترسیم شدند. شکل ۱ الف و ب به‌ترتیب منحنی TGA و DTA نانوذرات CdO را نشان می‌دهد. در شکل ۱ الف نشان داده شده است که کاهش جرم به‌صورت پله‌ای را نشان می‌دهد، مرحله‌ی اول کاهش جرم را می‌توان به کاهش اکسیژن نسبت داد. مرحله‌ی دوم در دمای ۲۰۰ تا ۳۰۰˚C یک افت شدید دیده می‌شود که شروع ذوب نانوذرات CdO آغاز می‌شود، ولی این افت با یک شیب ملایم تا دمای ۹۰۰˚C ادامه دارد. این ذوب‌شدگی را می‌توان در منحنی DTA با ظهور یک قله‌ی گرماگیر در گستره‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰˚C مشاهده کرد. از روی این منحنی می‌توان تشخیص داد که شروع دمای ذوب نانوذرات اکسید کادمیوم تقریباً حدود ۲۴۱˚C است. این نتیجه نشان می‌دهد که شروع دمای ذوب نانوذرات اکسید کادمیوم نسبت به حالت توده‌ی آن (۹۰۰ -۱۰۰۰˚C)، افت شدیدی داشته است.

شکل (۲ الف و ب) به‌ترتیب الگوی پراش و تصویر SEM نانوذرات CdO_2 را نشان می‌دهد. قله‌های الگوی پراش نشان می‌دهد که CdO_2 دارای ساختار مکعبی با ثابت شبکه‌ی Å a = ۵٫۳۰۴ است که با کارت استاندارد JCPD به‌شماره‌ی ۱۲۲۱-۳۹ همخوانی دارد. همچنین از این تصویر مشاهده می‌شود که نانوذرات CdO_2 به‌صورت انباشتی است که به‌دلیل ابعاد بسیار کوچک و انرژی سطحی بالای آن‌هاست و میانگین اندازه‌ی ذرات CdO_2 تقریباً برابر با ۱۰۰ nm است.



شکل ۱ منحنی‌های آنالیز گرمایی نانوذرات CdO، الف)TGA،ب)DTA.

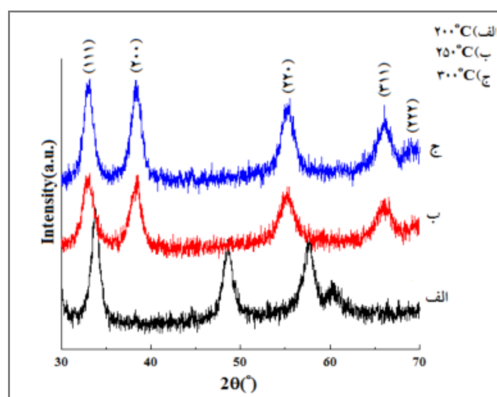


شکل۲ الف) الگوی پراش و ب) تصویر SEM نانوذرات CdO_2.

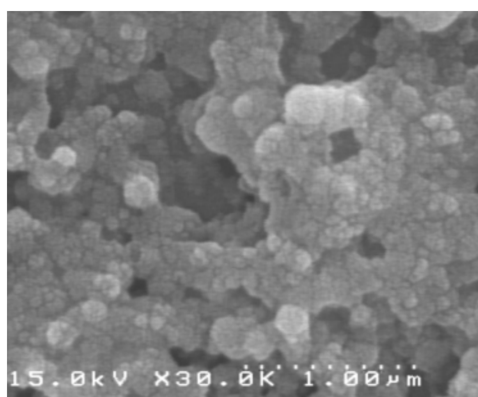
شکل ۳ الگوی پراش نانوذرات CdO تهیه شده در نیم ساعت در دماهای پخت، الف) ۲۰۰°C، ب) ۲۵۰ °C و ج) ۳۰۰°C را نشان می‌دهد. از الگوی پراش شکل ۳ مشاهده می‌شود که در دمای ۲۰۰°C و زمان ۳۰ دقیقه، هنوز ساختار CdO به‌طور کامل تشکیل نشده و با هیچ کارت استانداردی همخوانی کامل ندارد. اما چنانکه شکل ۳ نشان می‌دهد، ساختار CdO در دماهای ۲۵۰ و ۳۰۰°C، بدون هیچ‌گونه ناخالصی تشکیل شده و با کارت استاندارد JCPDS به شماره (۰۶۴۰-۰۵) هم‌خوانی دارند. از روی الگوی پراش نمونه‌ها و با استفاده از معادله‌ی دبای‌شرر، اندازه‌های نانو بلورک‌ها محاسبه شدند. اندازه نانو بلورک‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌ی تهیه شده در دمای ۲۵۰°C، کوچکترین اندازه نانو بلورک‌ها را دارد (۳ nm). دماهای بالاتر باعث رشد بیشتر ذرات و افزایش اندازه‌ی آن‌ها می‌شود. به‌طوری که اندازه‌ی نانو بلورک‌ها در دمای ۳۰۰°C (۵ nm) بزرگ‌تر شده است.

شکل۴، تصویر SEM نانوذرات ساخته شده را نشان می‌دهد. میانگین اندازه‌ی ذرات با استفاده از نرم افزار measurement اندازه‌گیری و اندازه‌ی نانوذرات اکسیدکادمیوم در حدود ۱۶ nm است.

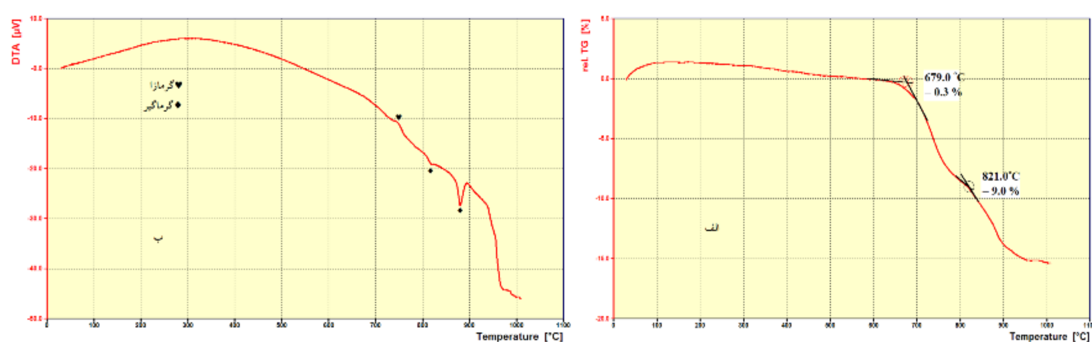
در شکل‌های ۵ تا ۷ منحنی‌های TGA و DTA بعضی از نمونه‌های ابرسانای تهیه شده را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها برهم‌کنش‌های اصلی بین دمای ۷۰۰ تا ۹۰۰°C رخ می‌دهند. اولین قله‌ای که در منحنی همه نمونه‌ها قابل مشاهده است، یک قله گرمازاست، که به فرآیند بلوری شدن وابسته است، و با افزایش مقدار CdO، شدت این قله بیشتر شده است، افزایش شدت این قله گرماز احتمالاً به‌علت تشکیل فازهای Bi-۲۲۱۲ و Bi-۲۲۰۱ طی فرآیند است، که این نتیجه با نتایج الگوی پراش هم‌خوانی دارد. دو قله‌ی گرماگیر در منحنی DTA نمونه‌ها مشاهده می‌شوند که اولین قله‌ی گرماگیر مربوط به دمای پخت نمونه است. از این‌رو، این قله به ذوب‌شدگی جزئی پودرها وابسته است. به‌علاوه، این قله نشان می‌دهد که دمای پخت نمونه‌ها فقط کمی پایین‌تر از دمای ذوب‌شدگی جزئی قرار می‌گیرد. دومین قله‌ی گرماگیر را می‌توان به تجزیه‌ی فاز Bi-۲۲۱۲ و حضور فاز مایع نسبت داد، که شدتش برای نمونه x = ۰/۰۳ نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر است که نشان می‌دهد که دمای پخت نمونه با افزایش مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم کاهش می‌یابد. این نتیجه با نتایج تجربی طی تهیه‌ی نمونه‌ها هم‌خوانی دارد.



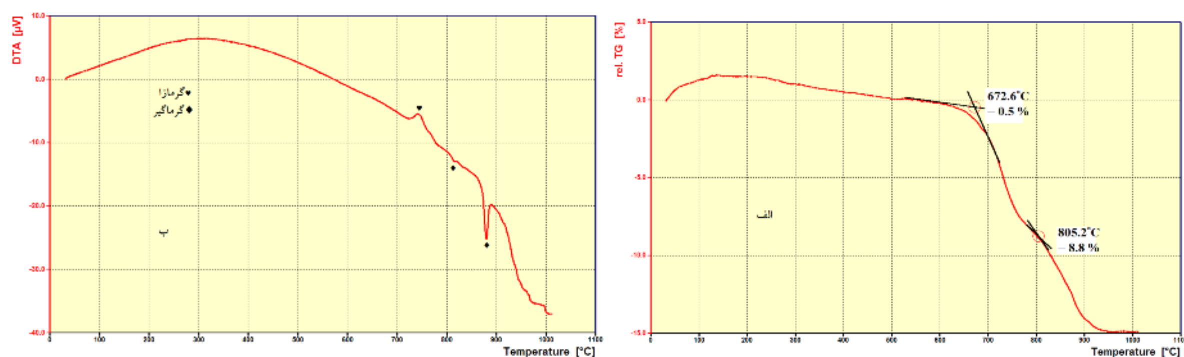
شکل ۳ الگوی پراش نانوذرات CdO تهیه شده در نیم ساعت پخت، الف) ۲۰۰°C، ب) ۲۵۰ °C و ج) ۳۰۰°C.



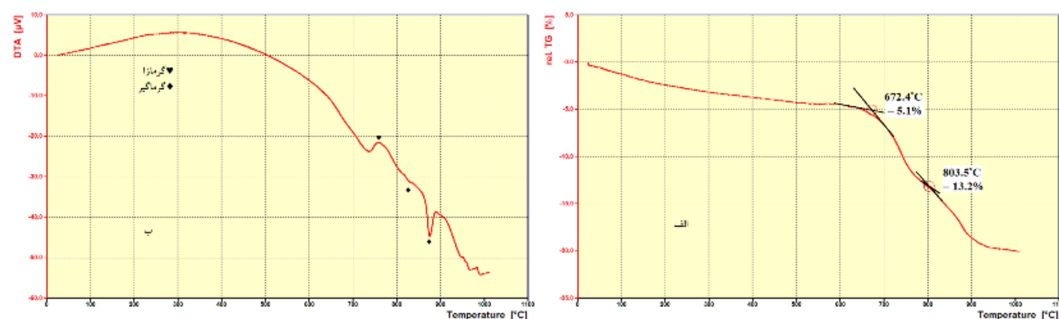
شکل ۴ تصویر SEM نانوذرات اکسید کادمیوم با دمای پخت ۲۵۰°C.



شکل۵ منحنی‌های الف TGA و ب DTA، نمونه خالص.



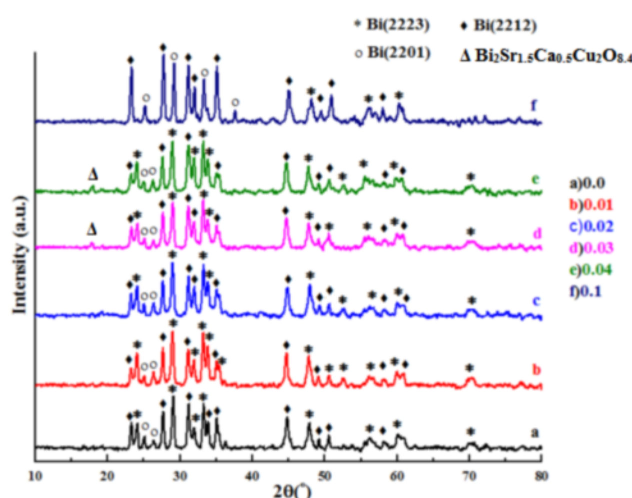
شکل ۶ منحنی‌های الف TGA و ب DTA، نمونه x = ۰/۰۳



شکل ۷ منحنی‌های الف TGA و ب DTA، نمونه x=۰/۱.

شکل ۸، الگوی پراش نمونه‌های تولید شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد. در این شکل با استفاده از الگوها، تغییرات فازی با افزایش نانوذرات اکسید کادمیوم قابل بررسی است. با استفاده از الگوی پراش XRD نوع و درصد فازهای موجود در نمونه‌ها با زمان‌های پخت ۹۰، ۱۸۰ و۲۷۰ ساعت تعیین و نتایج به ترتیب در جدول‌های ۱، ۲ و ۳ آورده شده‌اند. بنابر جدول‌های یاد شده، جانشینی مقدار کمی از نانوذرات اکسید کادمیوم به‌جای کلسیم در ابررسانایی پایه بیسموت باعث افزایش درصد فاز Bi-۲۲۲۳ در نمونه می‌شود که نمونه‌ی x = ۰٫۰۱ با زمان پخت ۲۷۰ ساعت بین نمونه‌ها بیشترین درصد فاز ابررسانایی با دمای گذار بالا یعنی Bi-۲۲۲۳ را دارد.

ثابت شبکه نمونه‌های تهیه شده با زمان ۲۷۰ ساعت پخت با استفاده از شاخص‌های میلر محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۴ درج شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش نانوذرات اکسید کادمیوم، ثابت شبکه c تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده است. این نشان دهنده‌ی این موضوع است که کادمیوم با شعاع اتمی نزدیک به شعاع اتمی کلسیم جانشین کلسیم شده است؛ زیرا کادمیوم فاز جداگانه‌ای تشکیل نداده است.



شکل ۸ الگوی پراش نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

جدول ۱ درصد فازهای موجود در نمونه‌های با زمان پخت ۹۰ ساعت.

x	بدون آلایش	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
Bi-۲۲۲۳	۳۳٫۴۲	۵۰٫۲۰	۴۷٫۷۴	۴۲٫۳۰	۵۶٫۸۹	۵٫۸۳
Bi-۲۲۱۲	۶۱٫۶۳	۴۲٫۷۸	۴۶٫۰۲	۵۱٫۷۰	۳۶٫۱۵	۶۲٫۹۴
Bi-۲۲۰۱	۴٫۹۵	۷٫۰۲	۶٫۲۴	۶٫۰۰	۶٫۹۶	۳۱٫۲۳

جدول ۲ درصد فازهای موجود در نمونه‌های با زمان پخت ۱۸۰ ساعت.

x	بدون آلایش	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
Bi-۲۲۲۳	۳۹٫۲۹	۵۲٫۶۴	۵۷٫۹۰	۴۷٫۸۱	۵۶٫۱۷	۷٫۷۹
Bi-۲۲۱۲	۵۴٫۵۰	۳۹٫۲۵	۳۶٫۲۱	۴۵٫۰۶	۳۵٫۹۸	۶۹٫۹۸
Bi-۲۲۰۱	۶٫۲۱	۸٫۱۱	۵٫۸۹	۷٫۱۳	۷٫۸۵	۲۲٫۲۳

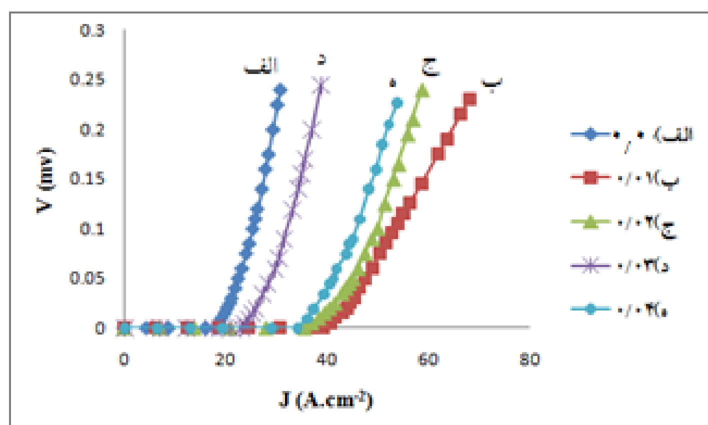
جدول ۳ درصد فازهای موجود در نمونه‌های با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

x	بدون آلایش	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
Bi-۲۲۲۳	۴۰٫۲۱	۶۳٫۵۱	۵۳٫۲۴	۴۸٫۰۳	۵۶٫۱۸	۸٫۰۲
Bi-۲۲۱۲	۵۴٫۶۷	۳۳٫۴۸	۴۰٫۴۴	۴۳٫۸۳	۳۳٫۱۰	۶۲٫۵۳
Bi-۲۲۰۱	۵٫۱۲	۴٫۰۱	۶٫۳۲	۶٫۰۱	۶٫۱۹	۲۹٫۴۵
Bi2Sr1.5Ca0.5Cu2O8.4	-	-	-	۳٫۲۳	۴٫۵۳	-

جدول ۴ ثابت‌های شبکه فاز Bi-۲۲۲۳ نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

x	بدون آلایش	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
a	۵٫۳۸	۵٫۳۹	۵٫۳۹	۵٫۳۸	۵٫۳۸	–
b	۵٫۱۷	۵٫۲۳	۵٫۲۲	۵٫۲۲	۵٫۱۹	–
c	۳۷٫۲۸	۳۷٫۳۲	۳۷٫۲۲	۳۷٫۳۲	۳۷٫۳۴	–

شکل ۹ نمودار چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها با درصدهای متفاوت نانوذرات اکسید کادمیوم در زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری چگالی جریان بحرانی و مقاومت ویژه در دمای اتاق نمونه‌ها، در جدول‌های ۵، ۶ و ۷ نشان می‌دهند که با جانشینی مقادیر ناچیزی از کادمیوم به‌جای Ca و با طولانی کردن فرآیند کلوخه‌سازی، چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها نسبت به حالت خالص افزایش می‌یابد، که نمونه‌های با مقادیر ۰٫۰۲ و ۰٫۰۱ = x و زمان پخت ۲۷۰ ساعت، بیشترین مقدار چگالی جریان بحرانی را دارند. اما با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد. به‌طوری که نمونه‌ی ۰٫۱ = x اثر مایسنر را نشان نداد و افت شدیدی در چگالی جریان بحرانی آن مشاهده شد. با افزایش مقدار ناچیزی از نانوذرات اکسید کادمیوم به نمونه‌ی خالص، چنانکه نتایج الگوی پراش نشان می‌دهند، درصد تشکیل فاز Bi-۲۲۲۳ بیشتر شده و چون این فاز دمای گذار بالایی دارد، بنابراین می‌تواند باعث بالا رفتن چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها شود. با افزایش بیشتر مقادیر نانوذرات اکسید کادمیوم x ≥۰٫۰۲ چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد. این کاهش در چگالی جریان بحرانی می‌تواند به‌علت پیدایش فازهای ثانویه باشد که این فازها قادرند مرزدانه‌ها را به شکل پیوندهای ضعیف درآورند و جفت شدگی بین دانه‌ای را کاهش دهند.



شکل ۹ نمودار V-J نمونه‌های تهیه شد با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

جدول ۵ مقادیر چگالی جریان بحرانی و مقاومت در دمای اتاق برای نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۹۰ ساعت.

x	۰٫۰	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
$Jc0(A.cm\text{-}2)$	۸٫۸	۲۴٫۴	۱۵٫۵	۵٫۵	۲۹٫۰	–
$Jc(A.cm\text{-}2)$	۱۳٫۸	۲۶٫۵	۱۶٫۷	۹٫۵	۳۶٫۹	–
$\rho(\Omega.cm)$	۰٫۰۹	۰٫۵۲	۰٫۴۹	۰٫۵۴	۲٫۳۲	–

جدول ۶ مقادیر چگالی جریان بحرانی و مقاومت در دمای اتاق برای نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۱۸۰ ساعت.

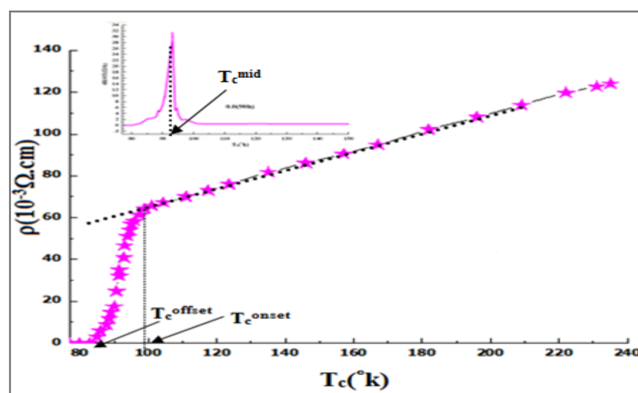
x	۰٫۰	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
$Jc0(A.cm\text{-}2)$	۱۴٫۰	۲۹٫۲	۳۱٫۰	۱۵٫۷	۲۰٫۴	–
$Jc(A.cm\text{-}2)$	۲۲٫۹	۳۶٫۵	۳۵٫۹	۲۱٫۰	۲۷٫۵	–
$\rho(\Omega.cm)$	۰٫۳۵	۰٫۵۳	۰٫۵۰	۰٫۰۱	۰٫۰۴۸	–

جدول ۷ مقادیر چگالی جریان بحرانی و مقاومت در دمای اتاق برای نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

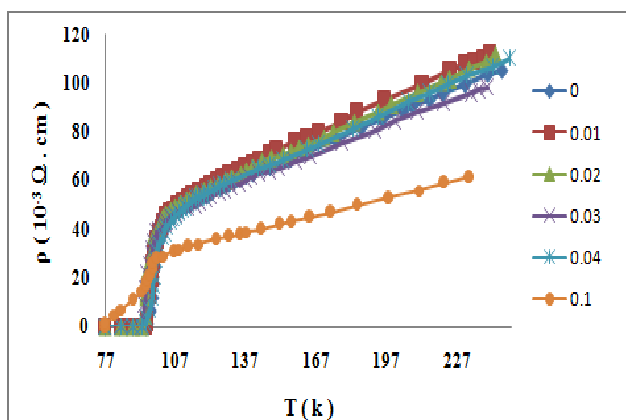
x	۰٫۰	۰٫۰۱	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۰٫۱
Jc0(A.cm-2)	۱۸٫۰	۳۹٫۰	۳۵٫۰	۲۳٫۰	۳۴٫۰	-
Jc(A.Cm-2)	۲۵٫۰	۴۲٫۶	۴۱٫۹	۳۱٫۵	۳۹٫۶	-
ρ(Ω.cm)	۰٫۱۵	۰٫۰۷	۰٫۱۳	۰٫۰۶۷	۰٫۰۴۳	-

شکل ۱۰، نمودار ρ و dρ/dT بر حسب T برای نمونه بدون آلایش با زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد. در این شکل، منحنی مقاومت ویژه ρ بر حسب T شامل دو مرحله است. مرحله اول یک افت نسبتاً تیز در مقاومت (نشان دهنده گذار درون دانه‌ای) و مرحله‌ی دوم افت نسبتاً آرام (با جفت شدگی کامل دانه‌ها و ابررسانایی کامل همراه است)، را نشان می‌دهد که به‌ترتیب T_c^{onset} و T_c^{offset} مشخص می‌شود. با توجه به شکل ۹ دمای گذار میانی (T_c^{mid}) را می‌توان از بیشینه‌ی مشتق منحنی ρ(T) برحسب T تعیین کرد.

شکل ۱۱، نمودار ρ-T نمونه‌های تهیه شد با xهای متفاوت و زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری دمای بحرانی نمونه‌های دیگر، در جدول‌های ۸، ۹ و ۱۰ نشان داده شده‌اند. جز نمونه‌ی x = ۰٫۱، همه‌ی نمونه‌ها یک گذار به-حالت ابررسانایی را به مقاومت صفر بالای دمای ۷۷ K نشان می‌دهند. با افزایش مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم، دمای بحرانی نسبت به حالت خالص به میزان کمی افزایش یافته-است، که در مجموع نمونه‌ی x = ۰٫۰۳ با زمان پخت ۲۷۰ ساعت بیشترین دمای بحرانی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰، تغییرات دمای بحرانی یک سیر صعودی دارد، اما این تغییرات با افزایش مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم نوسان کمی دارد. افزایش جزئی دمای بحرانی نمونه‌ها نسبت به حالت خالص، احتمالاً به‌خاطر بالا بودن الکترونگاتیویته‌ی کادمیوم (۱٫۶۹) نسبت به کلسیم (۱) در سلول واحد و جذب اکسیژن بیشتر هم در مکان‌های بین دانه‌ای و هم درون دانه‌ای است، به‌طوری که تعداد حفره‌ها روی صفحه‌ی CuO_2 به مقدار بهینه نزدیک‌تر و در نتیجه خصوصیات ابررسانایی دانه‌ها بهتر شده است [۲۲،۲۱]. هم‌چنین افزایش دمای بحرانی می‌تواند به‌علت شکل‌گیری بیشتر فاز Bi-۲۲۲۳ و کاهش فازهای ناخالصی با دمای گذار پایین‌تر و در نتیجه جفت‌شدگی مناسب‌تر دانه‌ها - باشد. پهنای گذار ($\Delta T_c(k)=T_c^{onset}_T_c^{offset}$) نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم بیشتر شده که این نشان از حضور فازهای ناخالصی در مرز دانه‌هاست که در ابتدا باعث بهبود ارتباط بین دانه‌ها می‌شود، اما با بالا رفتن مقدار نانوذرات اکسید کادمیوم، افزایش بیشتری در پهنای گذار مشاهده می‌شود که نشان از افزایش فازهایی با دمای گذار پایین‌تر و تضعیف ارتباط بین دانه‌ای است. بینش بیشتر با طرح مشتق منحنی‌های مقاومت ویژه نمونه‌ها به‌دست می‌آید. دمای گذار میانی نمونه‌ها که بیان کننده‌ی بیشینه‌ی مشتق منحنی-های ρ(T) هست که برای زمان‌های پخت ۹۰، ۱۸۰ و ۲۷۰ برای تمام نمونه‌ها تقریباً یکسان است. این نتیجه با نتایج کارهای قبل که Mg جانشین Ca [۲۳] و Ba جانشین Sr [۲۴] شده بود، قابل مقایسه است.



شکل ۱۰ نمودار ρ-T نمونه‌ی بدون آلایش با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.



شکل ۱۱ نمودار ρ-T برای نمونه‌های تهیه شد با xهای متفاوت و زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

جدول ۸ مقادیر دمای بحرانی نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۹۰ ساعت.

x	۰/۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۱
Tconset(K)	۸۳	۸۷	۸۶	۸۷	۸۷	≪۷۷
Tcoffset(K)	۱۰۰	۱۰۶	۱۱۳	۱۰۴	۱۰۶	≪۷۷
Tcmid(K)	۹۲	۹۳/۵	۹۶/۵	۹۲/۵	۹۳/۵	≪۷۷
Δ*Tc(K)*	۱۷	۱۹	۲۷	۱۷	۱۹	≪۷۷

جدول ۹ مقادیر دمای بحرانی نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۱۸۰ ساعت.

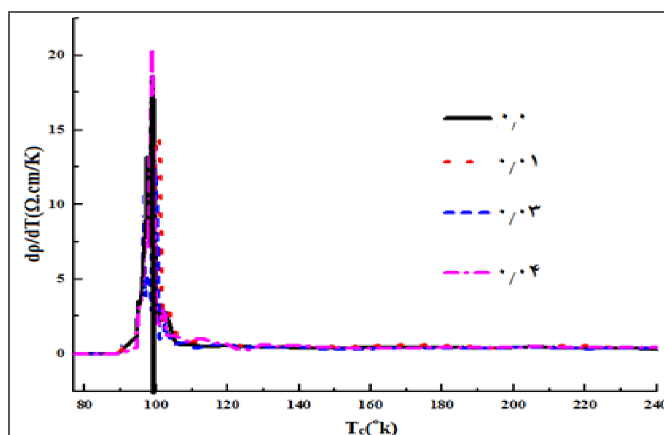
x	۰/۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۱
Tconset(K)	۹۳/۹۹	۹۳/۹۹	۹۳	۹۳/۹۹	۹۳/۹۹	≪۷۷
Tcoffset(K)	۱۱۰	۱۱۸/۹	۱۲۲/۶	۱۳۰	۱۲۴	≪۷۷
Tcmid(K)	۹۹	۱۰۳	۱۰۳/۴	۱۰۸/۹	۱۰۶	≪۷۷
Δ*Tc(K)*	۱۶/۰۱	۲۴/۹۱	۲۹/۶	۳۶/۰۱	۳۰/۰۱	≪۷۷

جدول ۱۰ مقادیر دمای بحرانی نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.

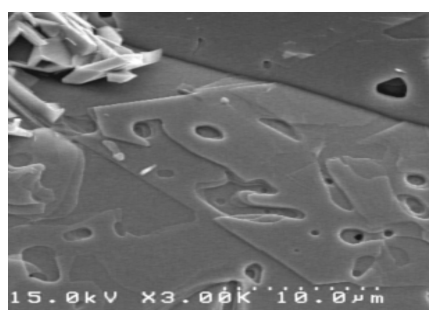
x	۰/۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۱
Tconset(K)	۹۴/۵	۹۴/۵	۹۳	۹۳	۹۳	≪۷۷
Tcoffset(K)	۱۲۹	۱۳۳/۵	۱۳۴/۶	۱۳۹	۱۲۷/۷	≪۷۷
Tcmid(K)	۹۹	۱۱۰/۶	۱۱۰	۱۱۳	۱۰۷	≪۷۷
Δ*Tc(K)*	۳۴/۵	۳۹	۴۱/۶	۴۶	۳۴/۷	≪۷۷

شکل ۱۲، نمودار $d\rho/dT$ بر حسب T برای نمونه‌های آلایش داده شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت را نشان می‌دهد با توجه به این شکل دمای گذار میانی (T_c^{mid}) را می‌توان از بیشینه‌ی مشتق منحنی $\rho(T)$ برحسب T تعیین نمود.

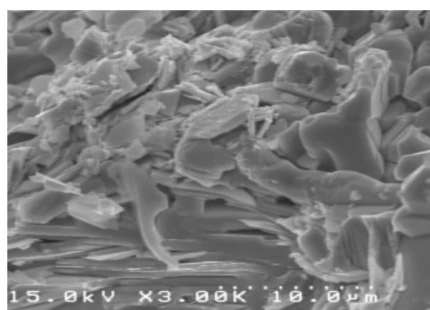
شکل ۱۳، تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با زمان پخت ۲۷۰ ساعت، الف)خالص، ب)۰/۰۱، پ)۰/۰۲، ت)۰/۰۳، ث) ۰/۰۴ و ج) ۰/۱ درصد کادمیوم را نشان می‌دهد. این تصاویر برای بررسی ساختارهای سطحی یا نزدیک به سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی کاربردهای مختلفی از جمله: تهیه‌ی تصاویر توپوگرافی از سطح نمونه، بررسی شکل بلورک‌ها، دانه‌ها و سلول‌ها، اندازه‌ی بلورک‌ها و دانه‌ها، چگونگی قرارگیری بلورک‌ها و دانه‌ها، تعیین ترکیب مواد، بررسی ماهیت پراکندگی نقایص در مواد، تهیه شکل‌های برجسته و به‌دست آوردن اطلاعات بلورنگاری دارد. بنابر شکل ۱۲، مقدار x = ۰/۰۱ از کادمیوم باعث شد که دانه‌ها به شکل صفحه درآمده و چگالی جریان بحرانی افزایش یابد. مقادیر بالاتر از ۰/۰۱ درصد منجر به تشکیل تخلخل‌ها در نمونه می‌شدند. البته در نمونه‌ی x = ۰/۰۴ نیز این تخلخل کمتر می‌شود و باز در نمونه‌ی x = ۰/۱ درصد از کادمیوم این تخلل‌ها بیشتر مشخص شده و باعث تخریب شارش جریان می‌شود و در نتیجه منجر به کاهش چگالی جریان بحرانی می‌شود.



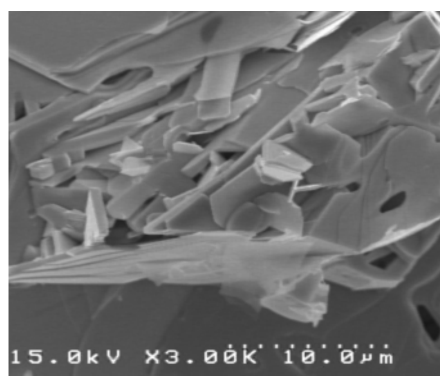
شکل ۱۲ نمودار dρ/dT برای نمونه‌های تهیه شد با زمان پخت ۲۷۰ ساعت.



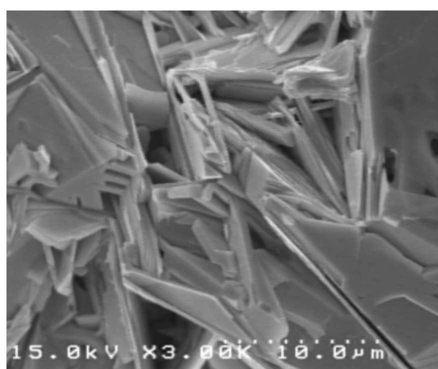
الف



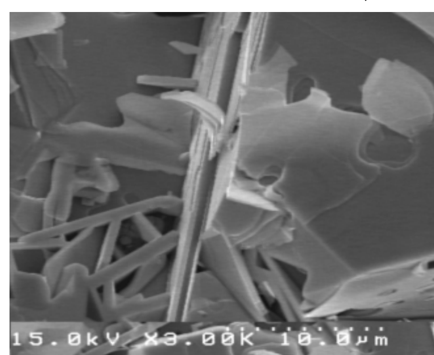
ب



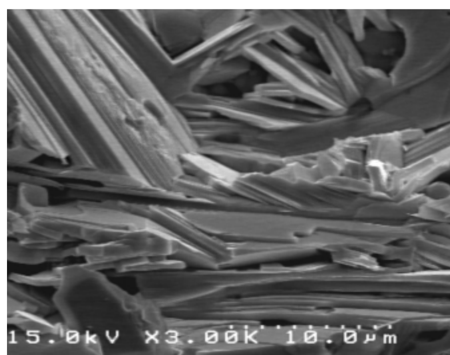
پ



ت



ث



ج

شکل۱۳ تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده با زمان ۲۷۰ ساعت، الف)خالص، ب)۰٫۰۱، پ)۰٫۰۲، ت)۰٫۰۳، ث) ۰٫۰۴ ج) ۰٫۱ درصد کادمیوم.

نتایج به‌دست آمده از این مقاله با نتایج کارهای گذشته سازگارند [۲۶،۲۵]، با این تفاوت که کارهای قبلی از توده‌ی اکسید کادمیوم استفاده شده ولی در این مقاله از نانوذرات اکسید کادمیوم. مانند کارهای قبل با افزایش مقادیر جزئی از کادمیوم، خواص ابررسانایی بهبود یافت. چون نانوذرات اکسید کادمیوم قدرت بیشتر برای پخش شدن در نمونه را نسبت به حالت توده دارد، لذا درصد پایین‌تری از نانوذرات باعث بهبود خواص ابررسانایی می‌شود.

برداشت

آنالیز گرمایی نشان داد که نانوذرات اکسید کادمیوم در حدود دماهای ۲۰۰ تا $300^{\circ}C$ تجزیه می‌شوند. منحنی‌های TG-DTA نشان می‌دهند که دمای پخت پایین ($825^{\circ}C$) برای تهیه‌ی ابررسانای پایه‌ی بیسموت، موجب کاهش دمای بحرانی می‌شود؛ در صورتی که دمای بالاتر ($845^{\circ}C$) موجب افزایش فاز ابررسانایی شده است. درصد حجمی فاز Bi-۲۲۲۳ در نمونه با مقدار x = ۰/۰۱ نانوذرات اکسید کادمیوم در مقایسه با نمونه‌های دیگر بیشتر است. با افزایش درصد حجمی فاز Bi-۲۲۲۳، درصد حجمی فازهای ناخواسته دیگر مانند Bi-۲۲۱۲ و Bi-۲۲۰۱ در نمونه کاهش می‌یابد. فازهای Bi-۲۲۱۲ و Bi-۲۲۰۱ در مرز دانه‌ها مانند پیوندگاه‌های ضعیف عمل می‌کنند، لذا باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می‌شوند. بیشترین چگالی جریان بحرانی به نمونه‌ی با مقدار x = ۰/۰۱ نانوذرات اکسید کادمیوم با زمان پخت ۲۷۰ ساعت داشته است، در صورتی که برای نمونه‌های با درصد بیشتر از x = ۰/۰۱ نانوذرات اکسید کادمیوم، چگالی جریان بحرانی کاهش می‌یابد. هم‌چنین چگالی جریان بحرانی نمونه‌ها با افزایش زمان پخت نیز افزایش می‌یابد. با جانشینی کادمیوم به‌جای کلسیم، دمای بحرانی نسبت به نمونه‌ی خالص افزایش می‌یابد. اما تغییرات قابل ملاحظه‌ای ندارد. علت این افزایش به خاطر آن است که درصد حجمی فاز Bi-۲۲۲۳ با دمای گذار بالا نسبت به فازهای Bi-۲۲۱۲ و Bi-۲۲۰۱، افزایش یافته است و دمای بحرانی تمام نمونه‌ها با افزایش زمان پخت افزایش می‌یابد. هر چه مقدار کادمیوم افزایش و کلیسم کاهش یابد، خواص ابررسانایی نمونه‌ها افت می‌یابند. این افت خواص، نشان دهنده آن است که کلسیم نقش مهمی را در خواص ابررساناهای حاوی بیسموت دارد.

مراجع

[1] Muller K. A., Bednorz J. G., *"Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system",* Z. Phys. B, 64, 189 (1986).

[2] Wu M. K., Ashbarn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng P. L., Gao L., Hung Z. J., Wang Y. O., Chu C. W., *"Superconductivity at 93 K in a new mixed- phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure"*, Phys. Rev. Lett., 58 908 (1986).

[3] Scholtz J. J., et al, *"Pressure Dependence of T_c and H_{C2} of $CaLaBaCu_3O_7$ up to 50 Gpa",* Physica C, **198** (1992) 231-236.

[4] Tavana A., Akhavan M., *"How T_C can go above 100 K in the YBCO family"*, Eur. Phys. J. B (2009).

[5] Aliabadi A., Akhavan Y., Akhavan M., *"A New Y-Based HTSC with T_C above 100 K"*, Physica C **469**،(2009) 2012-2014.

[6] Michel C., Herrieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J., Baveau B., *"Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system",* Z. Phys. B 68, 421 (1987).

[7]] Sastry P. V. P. S. S., Gopalakrishnan I. K., Sequeira A., Rajagopal H., Gangadharan K., Phatak G. M., Iyer R. M., *"On the preparation and structure of the 81 K single phase superconductor in the Bi-Ca-Sr-Cu-O",* Physica C 156, 230 (1988).

[8] Sotelo A., Szillat H., Majewski P., Aldinger F., *"Rapid synthesis of the Bi-2212 phase by a polymer matrix method",* Supercond. Sci. Technol. 10, 717 (1997).

[9] Yurchenko I. A., Alekseev A. F., Yurchenko D. O., Badica P., Gridasova T. Ya., Morozov V. V., Nemirovsky A. V., Peklun V. F., *"Intensification of synthesis and examination of technological parameters influence on the properties and structure of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ceramics",* Physica C 348, 111 (2003).

[10] Tanaka K., Nozue A., Kamiya K., *"Preparation of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor by the sol-gel method",* J. Mater. Sci. 25, 3552 (1990).

[11] Thangaraj K., Iyer A. N., Zhang L., Salama K., *"Heat treatment study on Bi-2212/Ag tapes fabricated using a powder-in-tube technique",* Supercond. Sci. Technol. 13, 1035 (2000).

[12] Ghattas A., Annabi M., Zouaoui M., Ben Azzouz F., Ben Salem M., *"Flux pinning by Al-based nano particles embedded inpolycrystalline (Bi,Pb)-2223 superconductors"*, Physica C 468, 31 (2008).

[13] Giannini E., Gladyshevskii R., Clayton N., Musolino N., Garnier V., Piriou A., Flu¨kiger R., *"Growth, structure and physical properties of single crystals of pure and Pb-doped Bi-based high Tc superconductors",* Current Applied Physics 8, 115 (2008).

[14] Xie P., Qub T.-M., Song P., Gu C., Huang K.-T., Han Z., Zeng P., *"Fabrication and characterization of Ni-clad Bi-2223/Ag superconducting tapes",* Physica C 471, 1103 (2011).

[15] Shi F., Rong T. S., Zhou S. Z., Wu X. F., Du J., Shi Z. H., Cui C. G., Jin R. Y., Zhang J. L., Ran Q. Z., Shi N. C., *"Preparation process crystal structure and physical properties of the 110 K single phase Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor",* Phys. Rev. B 41, 6541 (1990).

[16] Zargar Shoushtari M., Kashian M. R., Yazdani H., *"Study on the properties of $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_{2+x}O_y$ superconductors",* Physica B 321, 305 (2002).

[۱۷] زرگر شوشتری م.، موسوی قهفرخی س. ا.، کلانتر هرمزی ر.، *"ساخت و بررسی نانوذرات Au بر چگالی جریان بحرانی و ریز ساختار ابررسانای $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$*"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران ، سال بیستم، شماره ۱ ، بهار ۱۳۹۱، از صفحه ۱۸۷ تا ۱۹۶ .

[۱۸] موسوی قهفرخی س. ا.، زرگر شوشتری م.، *"ساخت و بررسی تأثیر نانوذرات Sb_2O_3 بر ابررسانای Bi- ۲۲۲۳*"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران ، سال هجدهم، شماره ۲ ،تابستان ۱۳۸۹ ، از صفحه ۲۸۷ تا ۳۰۰ .

[19] Sasakura H., Tagaya K., Akagi Y., Oka T., Tsukui S., Adachi M., Oshima R., *"Effect of Cd Substitution for Bi on Superconductivity of theBi-2201 Phase in the Bi La Ca Cu O System",* Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 14, 581 (2001).

[20] Zargar Shoushtari M., Mousavi Ghahfarokhi S. E., Farbod M., *"The effect of Cd doping on Bi-besed superconductor"*, Journal of Applied Sciences 8 (14): 2613-2618 (2008).

[21] Hamadneh I., Agil A., Yahya A.K., Halim S.A., *"Superconducting properties of bulk $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2_x}Cd_xCu_3O_{10}$ system prepared via conventional solid stateand coprecipitation methods"*, Physica C 463 207 (2007.

[22] Gabbott P., *"Principles and Applications of Thermal Analysis",* by Blackwell Publishing Ltd (2008).

[23] Kameli P., Salamati H., Abdolhosseini I., Sohrabi D., *"Thermally activated flux creep in the $Bi_{1.66}Pb_{0.34}Sr_2Ca_{2-x}Mg_xCu_3O_y$ superconductors"* Physica C. **468**, 137–141 (2008).

[۲۴] سلامتی ه.، مرشدلو ت.، کاملی پ.، باقی م.، احمدلو ح.، عبدالحسینی ا.، سهرابی د.، *"اثر جانشینی Ba در جایگاه Sr در ابررسانای دمای بالا Bi-۲۲۲۳*"، مجله پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۰، تابستان ۱۳۸۹

[25] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Zargar Shoushtari M., "*Structural and physical properties of Cd-doped $Bi_{1.64}Pb_{0.36}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_y$ superconductor",* Physica B. 405, 4643–4649 (2010).

[26] Hamadneh I., Agil A., Yahya A. K., Halim S. A., *"Superconducting properties of bulk $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{2-x}Cd_xCu_3O_{10}$ system prepared via conventional solid state and coprecipitation methods",* Physica C. **463–465,** 207–210 (2007)